

ESTUDO ELETRÓQUÍMICO DA REDUÇÃO DA PIRAZINA LIVRE E COORDENADA A RUTÊNIO(II).

Adriana Magna e Douglas Wagner Franco

Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, Cx. Postal 369, 13560, São Carlos-SP.

ABSTRACT

The electrochemical reduction of the pyrazine and the complex  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$  respectively, were studied using cyclic voltammetry and controlled-potential coulometry. As a function of the solution hydrogenionic concentration two ( $C_{\text{H}^+}$  2 to  $10^{-3}\text{M}$ ) or three ( $C_{\text{H}^+}$   $10^{-3}$  to  $10^{-6}\text{M}$ ) electrochemical process can be observed.

A catalytic hydrogen evolution is exhibited ( $E_p = -1.60\text{V}$ ) even at  $C_{\text{H}^+} = 10^{-4,5}\text{M}$  for solutions containing the ruthenium pyrazine complex.

INTRODUÇÃO

A pirazina quando coordenada ao rutênio(II), na forma do complexo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}](\text{PF}_6)_2$ , tem seu comportamento químico modificado<sup>(1)</sup>, com aumento substancial em sua basicidade<sup>(2)</sup>.

Lim e colaboradores<sup>(3)</sup> realizaram uma breve investigação sobre a redução eletroquímica do ion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$ , em meio neutro e alcalino observando processos dependentes da concentração hidrogeniônica da solução. Entretanto, nenhum estudo em meio ácido foi realizado para melhor esclarecer as etapas de redução.

Este trabalho relata o comportamento eletroquímico do ion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$  em meio ácido, bem como uma reanálise da redução eletroquímica da pirazina.

PARTI EXPERIMENTAL

Pirazina (gold label) de procedência Aldrich foi utilizada sem nenhum processo prévio de purificação. Os complexos  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}](\text{PF}_6)_4$  foram preparados como descrito na literatura<sup>(2,4)</sup>.

Os espectros voltamétricos foram obtido em um sistema composto por Polarographic Analyser/Stripping Voltammeter - model 264A, SMDE - model 303A e X-Y Recorder - model RE 0089 - PARC.

Para as eletrolises a potencial controlado utilizou-se sistema PARC composto por: Potenciostato/Galvanostato - model 173, Coulometro Digital - model 379, Programador Universal - model 175 e Registrador X-Y model RE 0091, com os seguintes eletrodos: poço de mercúrio, calomelano saturado (KCl) e placa de platina, trabalho, referência e auxiliar, respectivamente.

Um espectrofotômetro HP 8452A - Diode Array e bomba peristáltica HP 840523, foram utilizados para acompanhar espectrofotometricamente as soluções eletrolizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

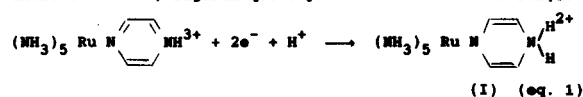
Os potenciais de redução da pirazina coordenada no complexo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$  ( $E_{\text{pc}} = -1.14\text{V}$ ) estão deslocados para valores mais negativos, em relação aos da pirazina livre ( $E_{\text{pc}} = -0.68\text{V}$ ). Este deslocamento, de aproximadamente 500 mV, pode ser explicado pela retrodoação  $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{ps}^{(2)}$ .

Os voltamogramas cíclicos de soluções contendo pirazina, em concentrações hidrogeniônicas entre 2 e  $10^{-1}\text{M}$ , apresentam três componentes como citado na literatura<sup>(5-7)</sup>. Os dois primeiros processos são reversíveis e envolvem dois elétrons e dois prótons, conforme indicam experimentos voltamétricos e eletrolise a potencial controlado. A análise do terceiro processo ( $E_{\text{pc}} = -0.90\text{V}$ ), pelas técnicas acima mencionadas, sugere que este componente é devido a evolução catalítica de hidrogênio.

O espectro voltamétrico para a redução da pirazina livre, em  $C_{\text{H}^+}$  entre  $10^{-1}$  e  $10^{-6}\text{M}$ , apresenta um único processo que envolve dois elétrons. A constante heterogênea de transferência de elétrons,  $k_s = 6,6 \cdot 10^{-3}\text{cm.s}^{-1}$ , estimada por voltametria cíclica<sup>(8)</sup>, sugere um processo quase reversível.

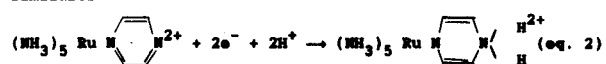
Os estudos da redução eletroquímica do ion complexo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$ , nas mesmas condições experimentais em  $C_{\text{H}^+}$

entre 2 e  $10^{-3}\text{M}$ , sugerem que o processo ocorra via a reação:



O coeficiente de difusão da espécie (I) é da ordem de  $1,9 \cdot 10^{-5}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ . O valor de  $K_s = 0,3\text{cm.s}^{-1}$ , calculado para o pico catódico, é próximo ao de processos reversíveis, entretanto a separação dos picos catódico e anódico ( $E_{\text{pc}} = 1,44\text{V}$  e  $E_{\text{pa}} = -0,54\text{V}$ ) apresenta característica de processo irreversível.

A concentrações hidrogeniônicas entre  $10^{-3}$  e  $10^{-6}\text{M}$ , foram observadas para soluções contendo o ion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$ , dois processos eletroquímicos. A análise do primeiro destes dois componentes indica o envolvimento de dois elétrons e dois prótons, e um coeficiente de difusão da ordem de  $10^{-5}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Estes parâmetros indicam uma semelhança com o único componente detectado em soluções de maior concentração hidrogeniônica, sugerindo que as espécies químicas envolvidas podem ser similares:



O segundo processo de redução do ion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$ , em concentrações hidrogeniônicas entre  $10^{-3}$  e  $10^{-6}\text{M}$ , ocorre a potenciais próximos ao do primeiro pico catódico ( $E_{\text{pc1}} = -1,10\text{V}$  e  $E_{\text{pc2}} = -1,21\text{V}$ ), dificultando seu esclarecimento.

Eletrolises a potencial controlado indicam um elevado número de coulombs por centro metálico. Ao mesmo tempo, medidas potenciométricas indicam consumo de ions  $\text{H}^+$  compatível com o número de coulombs envolvidos. Estes resultados sugerem que a redução eletroquímica do ion  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$  após o segundo elétron, origine por meio de uma reação química, uma espécie que catalise a evolução de hidrogênio. Estudos eletroquímicos envolvendo o ion binuclear  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2\text{ps}^{4+}$  apresenta comportamento eletroquímico semelhante ao do ion complexo mononuclear. As bandas de transferência de carga, características dos ions  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 470\text{nm}$ ) e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{ps}]^{4+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 550\text{nm}$ ), diminuem com o tempo de eletrolise.

A julgar pelas variações nos espectros eletrônicos das soluções eletrolizadas, os ions complexos são consumidos originando uma ou mais espécies ativas.

Embora a molécula da pirazina livre também apresente uma onda catalítica de hidrogênio, isto apenas se verifica em concentrações hidrogeniônicas superiores a  $10^{-1}\text{M}$ . Quando coordenada a Ru(II), a redução catalítica de hidrogênio pode ser observada mesmo quando  $C_{\text{H}^+} = 10^{-4,5}\text{M}$ .

A relação entre o número de coulombs experimental/teórico é de 1,5 e 20, respectivamente para solução contendo apenas pirazina e o complexo rutênio-pirazina. Estas observações acima claramente demonstram a participação do centro metálico na reação em questão.

Este sistema encontra-se em estudo e os resultados serão publicados oportunamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Zwickel, A.M. and Creutz, C. - Inorg. Chem. (1971) 10, 2395.
2. Ford, F.C.; Rudd, D.P.; Gaunger, R. and Taube, H. - J. Amer. Chem. Soc. (1968) 90, 1187.
3. Lim, H.S., Barclay, D.J. and Anson, F. - Inorg. Chem. (1972) 11, 1460.
4. Creutz, C. and Taube, H. - J. Amer. Chem. Soc. (1973) 95, 1086.
5. Hale, J.M. - J. Electroanal. Chem. (1964) 2, 181.
6. Moorhead, E. and Britton, D. - Anal. Lett. (1968) 1, 541.
7. Klatt, L. and Rouseff, R.L. - J. Amer. Chem. Soc. (1972) 94, 7295.
8. Bontempelli, G., Magno, F.; Massochin, G.A. and Seiber, B. - "Review Linear Sweep Cyclic Voltammetry", Annali de Chimica (1989) 79, 126.